

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 1 148 147 A1

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:  
24.10.2001 Patentblatt 2001/43

(51) Int Cl.<sup>7</sup>: C23C 4/12, C23C 4/04

(21) Anmeldenummer: 01105650.4

(22) Anmeldetag: 07.03.2001

(84) Benannte Vertragsstaaten:

AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU  
MC NL PT SE TR

Benannte Erstreckungsstaaten:

AL LT LV MK RO SI

(30) Priorität: 20.04.2000 DE 10019794

(71) Anmelder:

- Federal-Mogul Friedberg GmbH  
86316 Friedberg (DE)
- DRAHTWARENFABRIK DRAHTZUG STEIN  
GmbH & Co. KG  
D-67317 Drahtzug-Altleiningen (DE)

(72) Erfinder:

- Fischer, Manfred, Dr.  
42799 Leichlingen (DE)
- Gödel, Peter  
86495 Freienried (DE)
- Trübenbach, Werner  
86573 Obergriesbach (DE)
- Rosert, Reinhard, Dr.  
01217 Dresden (DE)
- Müller, Markus  
51399 Burscheid (DE)

(74) Vertreter: Becker Kurig Straus

Patentanwälte

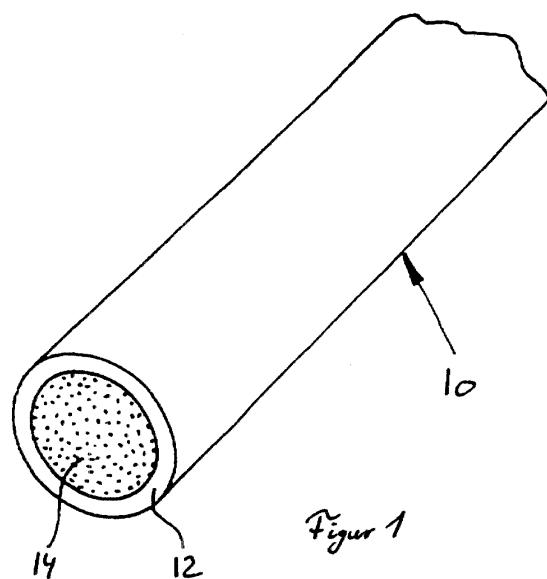
Bavariastrasse 7

80336 München (DE)

### (54) Draht für Drahtlichtbogenspritzverfahren

(57) Es wird ein Werkstoffdraht für durch Drahtlichtbogenspritzverfahren erzeugte, verschleißfeste und tribologisch günstige Formkörper offenbart, der eine Hülle (12) und eine Füllung (14) aufweist. Die Hülle (12) umfasst eine Legierung auf Aluminiumbasis mit mindestens einer weiteren Legierungskomponente, beispielsweise Magnesium oder Mangan. Die Füllung (14) um-

fasst weitere Legierungskomponenten für die resultierende Legierung des Formkörpers, beispielsweise Silizium. Die Füllung (14) kann neben dem Silizium auch weitere Komponenten, beispielsweise Aluminium und/oder Bor, aufweisen. Dadurch sind die Zusammensetzung und die Materialeigenschaften der resultierenden Legierung des Formkörpers einstellbar.



Figur 1

## Beschreibung

**[0001]** Die vorliegende Erfindung betrifft einen Werkstoffdraht für die Erzeugung von Formkörpern aus verschleißfesten und tribologisch günstigen Aluminium/Silizium-Legierungen mittels thermischer Spritzverfahren.

**[0002]** Derartige Legierungen sind an sich bekannt, insbesondere als Oberflächenbeschichtungen. Sie finden insbesondere als Zylinderlaufflächen von Zylindergehäusen in Hubkolbenmaschinen bzw. Verbrennungskraftmaschinen Verwendung. Beschichtungen aus Aluminium/Silizium-Legierungen sind beispielsweise aus der US 50 22 455 A bekannt. In ihr werden Schichten aus geschmolzenem Aluminium und Siliziumpartikeln beschrieben, die separat auf die zu beschichtende Oberfläche gesprührt werden. Obwohl derartige Beschichtungen auf vielfältige Art auf Oberflächen von Substraten aufgebracht werden können, eignen sich hierfür besonders thermische Spritzverfahren, beispielsweise Plasmaspritzen oder Drahtlichtbogenspritzen. Beim Plasmaspritzen wird in der Flamme aufgeschmolzenes pulverförmiges Ausgangsmaterial verwendet, beim Drahtlichtbogenspritzen ein metallisches Ausgangsmaterial in Form eines Werkstoffdrahtes. Das Drahtlichtbogenspritzen ist dabei besonders bevorzugt, weil es durch hohe Taktzeiten eine große Auftragsrate der Beschichtung erlaubt und hinsichtlich des Werkstoffes sowie hinsichtlich der Anlage kostengünstig ist.

**[0003]** Aus der DE 43 41 537 A1 ist ein Verbundwerkstoffdraht für das Drahtlichtbogenspritzen sowie ein Verfahren zu seiner Herstellung bekannt. Der Draht weist einen festen Kern aus leitfähigem Metall und eine Hülle auf, in der feste Schmiermittelpartikel und verschleißfeste Partikel homogen in einem dem festen Kern entsprechenden leitfähigen Metall suspendiert sind. Ein solcher Verbundwerkstoffdraht ist jedoch in seiner Herstellung relativ aufwendig und kostenintensiv und nicht für alle Anwendungen geeignet.

**[0004]** In der DE 198 41 619 A1 ist ein Werkstoffdraht mit einer Hülle aus metallischen Aluminium und einer Füllung aus einer Silizium-Legierung offenbart, der der Erzeugung von Oberflächen-Beschichtungen aus überreutektischen Aluminium/Silizium-Legierungen dient. Dieser Werkstoffdraht ist einfach und kostengünstig herzustellen.

**[0005]** Bei thermischen Spritzverfahren ist eine präzise Förderfähigkeit der verwendeten Werkstoffdrähte äußerst wichtig. Denn es müssen beim Drahtlichtbogenspritzverfahren zwei Drähte derart geführt werden, dass ein stabiler gemeinsamer Lichtbogen entstehen und gehalten werden kann.

**[0006]** Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es daher, einen Werkstoffdraht der vorstehenden Art zu liefern, der eine gute und präzise Förderfähigkeit aufweist sowie eine gleichmäßige Verteilung der Legierungselemente besitzt und somit die Herstellung verschleiß- und korrosionsbeständiger Formkörper gewährleistet.

**[0007]** Die Aufgabe wird durch einen Werkstoffdraht

gemäß dem Anspruch 1 gelöst. Vorteilhafte Ausgestaltungen der Erfindung sind in den Unteransprüchen dokumentiert.

**[0008]** Bei der Herstellung des Fülldrahtes wird ein 5 Rohr aus Hüllenmaterial mit Füllmaterial gefüllt und anschließend Zieh- und / oder Walzprozessen unterworfen, um den Durchmesser des Drahtes zu reduzieren. Durch die Zugabe von weiteren Legierungskomponenten zum Aluminium im Material der Hülle können deren 10 Materialeigenschaften verändert und den Erfordernissen angepasst werden.

**[0009]** Bevorzugt wird Magnesium der Aluminium-Legierung der Hülle zugegeben. Denn dadurch wird während der Zieh- und Walzprozesse bei der Herstellung 15 die Oberfläche der Hülle des Fülldrahtes verfestigt. Dies bewirkt eine gute und präzise Förderfähigkeit des Werkstoffdrahtes.

**[0010]** Bevorzugt ist Silizium als eine Komponente der Füllung des Werkstoffdrahtes, damit der zu erzeugende Formkörper aus einer Aluminium/Silizium-Legierung besteht. Über den Anteil von Silizium in der Füllung kann der Anteil von Silizium in dem zu erzeugenden Formkörper eingestellt und gesteuert werden.

**[0011]** Vorzugsweise kann durch eine entsprechende 25 Zugabe von Aluminium als eine Komponente der Füllung das Verhältnis der Anteile in der resultierenden Legierung des zu erzeugenden Formkörpers eingestellt und gesteuert werden.

**[0012]** Eine Zugabe von Bor als eine Komponente der 30 Füllung ist bevorzugt, um die Fließfähigkeit des zu erzeugenden Formkörpers zu verbessern.

**[0013]** Vorzugsweise ist die Füllung derart zusammengesetzt, dass der resultierende Anteil des Siliziums an der Legierung des zu erzeugenden Formkörpers zwischen etwa 12,5 Gew.-% und etwa 50 Gew.-% liegt. Bevorzugter beträgt der Siliziumanteil etwa 15 Gew.-% bis etwa 40 Gew.-%. Noch bevorzugter ist ein Siliziumanteil zwischen etwa 20 Gew.-% und etwa 30 Gew.-%. Am bevorzugten jedoch beträgt der Anteil an Silizium an der 40 resultierenden Legierung des zu erzeugenden Formkörpers etwa 25 Gew.-%.

**[0014]** Bevorzugt ist der Werkstoffdraht aus Hülle und Füllung derart zusammengesetzt, dass neben Aluminium und Silizium weitere Anteile des zu erzeugenden 45 Formkörpers zusammen weniger als etwa 2 Gew.-% betragen.

**[0015]** Bevorzugt weist der Draht eine Füllung auf, deren Komponenten im statistischen Mittel eine Korngröße zwischen 45 und 700 µm und besonders bevorzugt 50 zwischen 300 und 600 µm aufweisen. Diese Ausführung bezieht sich insbesondere auf Füllungen, die Silizium oder im wesentlichen Silizium oder zumindest einen Silizium-Anteil enthalten.

**[0016]** Vorzugsweise enthält die Füllung im wesentlichen Silizium, während die Hülle im wesentlichen Aluminium enthält, wobei der Gehalt des Siliziums bezogen auf das Gesamtgewicht des Drahtes zwischen 20 und 55 26, bevorzugter zwischen 21 und 25 und am bevorzug-

testen zwischen 22 und 24 Gew.-% liegt, wobei der Rest i.w. Aluminium ist. In der gebildeten Spritzschicht des zu erzeugenden Formkörpers beträgt der Siliziumgehalt, aufgrund einer Anreicherung durch Al-Abbrand, zwischen 22 und 29, bevorzugter zwischen 24 und 28 und am bevorzugtesten zwischen 25 und 27 Gew.-%.

**[0017]** Vorzugsweise enthält die Füllung bis max. 1 Gew.-% Bor, bis max. 10 Gew.-% Al und Rest Silizium, während die Hülle bis max. 1 Gew.-% Si, max. 2 Gew.-% Mg und max. bis 4 Gew.-% Mn sowie als Rest Al aufweist.

**[0018]** Vorzugsweise findet der erfindungsgemäße Werkstoffdraht bei Drahtlichtbogenspritzverfahren Verwendung. Und hier bevorzugt zur Herstellung von Zylinderlaufbuchsen von Verbrennungskraftmaschinen.

**[0019]** Figur 1 zeigt eine schematische Skizze des erfindungsgemäßen Werkstoffdrähtes 10, der eine Hülle 12 und eine Füllung 14 umfasst. Die Hülle 12 umfasst hierbei eine Legierung aus Aluminium mit den Legierungskomponenten Silizium, Magnesium, Mangan. Von der Hülle 12 eingeschlossen ist die Füllung 14, die weitere pulverförmige Komponenten für eine resultierende Legierung eines zu erzeugenden Formkörpers enthält, die mit dem erfindungsgemäßen Werkstoffdraht durch ein Lichtbogenspritzverfahren auf ein Substrat aufgetragen werden kann. Die Füllung enthält die Legierungskomponenten Silizium, Bor und Aluminium.

**[0020]** Im folgenden wird anhand eines Ausführungsbeispieles die Erfindung und die Herstellung des erfindungsgemäßen Werkstoffdrähtes ausführlich erläutert. Der Herstellungsprozess sieht ein Bereitstellen eines geschlossenen nahtlosen Rohres als Hülle 12 vor. Die Hülle 12 umfasst eine Legierung auf Aluminiumbasis, mit mindestens einer weiteren Legierungskomponente. Im Ausführungsbeispiel wird dem Aluminium Magnesium, Silizium und Mangan beigefügt. Das Rohr der Hülle 12 kann gezogen, geschweißt oder strang gepresst sein. Anschließend wird die Hülle 12 mit einem Füllmaterial 14 gefüllt. Die Komponenten der Füllung 14 liegen als grobes Pulver vor. Im Ausführungsbeispiel wird ein Pulvergemenge verwendet, das Silizium, Aluminium und Bor aufweist. Auch wenn ein grobes Pulver Anwendung findet, beträgt die maximale Korngröße etwa 600 µm. Bezogen auf das Gesamtgewicht beträgt der Siliziumanteil des Drähtes (aus der Füllung) etwa 23 %, wobei der Rest Aluminium ist. Die Füllung 14 wird durch gerichtetes Rütteln beim Einfüllen verdichtet. Im nachfolgenden Ziehvorgang, bei dem der Werkstoffdraht 10 auf den endgültigen Durchmesser reduziert wird, wird das Pulver der Füllung 14 zerkleinert, was zu einer dichten Füllung führt und sich positiv auf die gleichmäßige Verteilung in der Schicht auswirkt. Deshalb müssen bei der Herstellung des erfindungsgemäßen Werkstoffdrähtes keine organischen oder anorganischen Binder eingesetzt werden, was sich weiterhin positiv auf eine geringe Porosität in der Schicht auswirkt. Dies stellt eine wesentliche Verbesserung im Vergleich zu durch Plasmaspritzen erzeugte Oberflächen-Beschichtungen dar,

da hier nur feine agglomerierte und damit teure Pulver verwendet werden können. Aufgrund der geringen Porosität ist es nicht erforderlich, dass feine Siliziumpartikel verwendet werden müssen, sondern die Füllung 14 kann, wie vorstehend erläutert, grobe Pulverpartikel aufweisen.

Der Siliziumanteil der gebildeten Spritzschicht beträgt aufgrund einer durch Al-Abbrand während des Spritzvorgangs bedingten Si-Anreicherung zwischen 25 und 27 Gew.-%.

**[0021]** Der Durchmesser des Drahtes vor dem Ziehen beträgt etwa 10-11 mm, bevorzugt etwa 10,4 mm, wovon 6,4 mm auf die Füllung und 4,0 mm auf die Hülle entfallen. Nach dem Ziehen hat der Draht einen Durchmesser von 3,6 bis 4 mm, wovon auf die Füllung etwa 2-3 mm entfallen.

**[0022]** Die Zusammensetzung der Legierung der Spritzschicht bzw. des gebildeten Formkörpers beträgt max. 2 Gew.-% B, max. 5 Gew.-% Mn, max. 3 Gew.-% Mg, zwischen 15-40 Gew.-% Si und zwischen 60-85 Gew.-% Al. Der Mg-Gehalt kann wegen Al-Abbrand höher liegen, der bevorzugte Al-Gehalt liegt bei etwa 75 %, der bevorzugte Si-Gehalt bei etwa 25 %.

25

## Patentansprüche

1. Werkstoffdraht für die Erzeugung verschleißfester und tribologisch günstiger Formkörper aus Aluminium/Silizium-Legierungen durch thermisches Spritzen, wobei der Werkstoffdraht ein Fülldraht (10) ist, der eine Füllung (14) aus einer oder mehreren Komponenten und eine Hülle (12) aufweist, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Hülle (12) eine Aluminium-Legierung umfasst, die Aluminium und mindestens eine weitere Legierungskomponente enthält.
2. Werkstoffdraht nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** die weitere Legierungskomponente der Hülle (12) Magnesium umfasst.
3. Werkstoffdraht nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** die weitere Legierungskomponente der Hülle (12) Mangan umfasst.
4. Werkstoffdraht nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** eine Komponente der Füllung (14) Silizium enthält.
5. Werkstoffdraht nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** eine Komponente der Füllung (14) Aluminium enthält.
6. Werkstoffdraht nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** eine Komponente der Füllung (14) Bor enthält.
7. Werkstoffdraht nach Anspruch 3, **dadurch gekenn-**

- zeichnet, dass** der Anteil des Siliziums in der Füllung (14) derart bemessen ist, dass der Siliziumanteil in dem zu erzeugenden Formkörper etwa 12,5 Gew.-% bis etwa 50 Gew.-% beträgt.
8. Werkstoffdraht nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Anteil des Siliziums in der Füllung (14) derart bemessen ist, dass der Siliziumanteil in dem zu erzeugenden Formkörper etwa 15 Gew.-% bis etwa 40 Gew.-% beträgt.
9. Werkstoffdraht nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Anteil des Siliziums in der Füllung (14) derart bemessen ist, dass der Siliziumanteil in dem zu erzeugenden Formkörper etwa 20 Gew.-% bis etwa 30 Gew.-% beträgt.
10. Werkstoffdraht nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Anteil des Siliziums in der Füllung (14) derart bemessen ist, dass der Siliziumanteil in dem zu erzeugenden Formkörper etwa 25 Gew.-% beträgt.
11. Werkstoffdraht nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Zusammensetzung der Hülle (12) und der Füllung (14) derart bemessen ist, dass neben Aluminium und Silizium weitere Anteile des zu erzeugenden Formkörpers zusammen weniger als etwa 2 Gew.-% betragen.
12. Werkstoffdraht nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Zusammensetzung der Füllung (14) keine organischen oder anorganischen Binder aufweist.
13. Werkstoffdraht nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Füllung (14) Komponenten aufweist, deren Teile eine Korngröße zwischen 45 und 700 µm, bevorzugter zwischen 300 und 600 µm aufweisen.
14. Werkstoffdraht nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Füllung im wesentlichen Silizium und die Hülle im wesentlichen Aluminium aufweist, wobei bezogen auf die Gesamtmasse der Siliziumgehalt zwischen 20 und 26, bevorzugter zwischen 21 und 25 und am bevorzugtesten zwischen 22 und 24 Gew.-% liegt, wobei der Rest im wesentlichen Aluminium ist.
15. Werkstoffdraht nach Anspruch 14, **dadurch gekennzeichnet, daß** der Siliziumgehalt des gebildeten Formkörpers bzw. der gebildeten Spritzschicht zwischen 22 und 29, bevorzugter 24 bis 28 und am bevorzugtesten zwischen 25 und 27 Gew.-% liegt,
- wobei der Rest im wesentlichen Aluminium ist.
16. Werkstoffdraht nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Füllung (14) max. 1 Gew.-% Bor und max. 10 Gew.-% Aluminium aufweist, wobei der Rest Silizium ist.
17. Werkstoffdraht nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Hülle (12) max. 1 Gew.-% Si, max. 2 Gew.-% Mg und max. 4 Gew.-% Mn enthält, wobei der Rest Aluminium ist.
18. Verwendung eines Werkstoffdrahtes nach einem der vorstehenden Ansprüche für Lichtbogenspritzverfahren.
19. Verwendung eines Werkstoffdrahtes nach einem der Ansprüche 1 bis 17 für die Herstellung von Zylinderlaufbuchsen von Verbrennungskraftmaschinen.

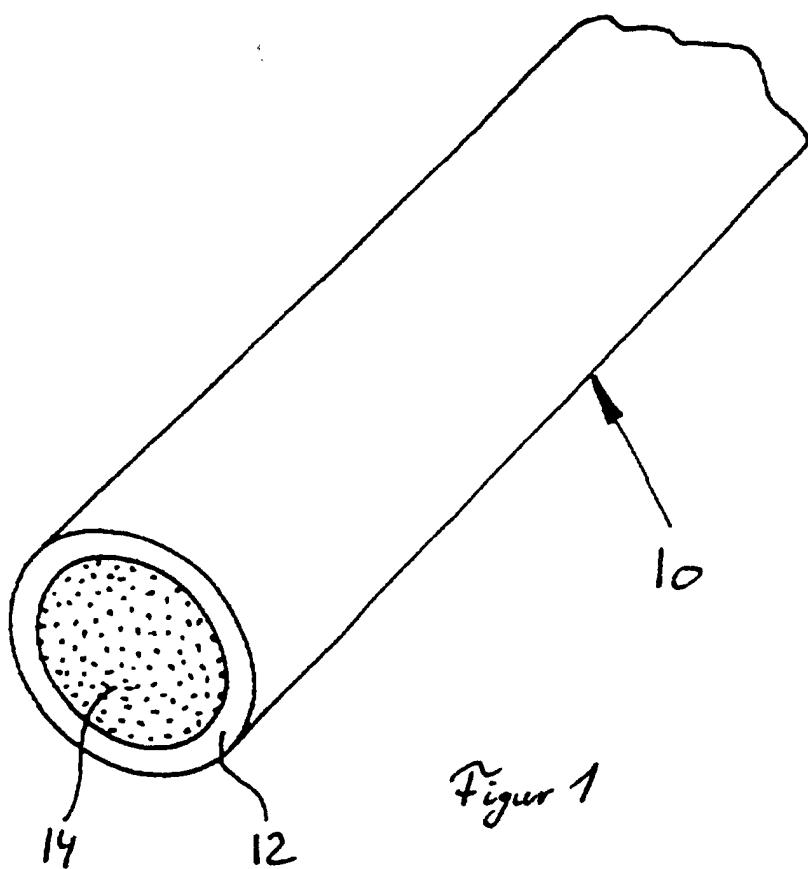


Figure 1



Europäisches  
Patentamt

## EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung  
EP 01 10 5650

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betreff Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.7)
Y,D	EP 0 987 339 A (DAIMLERCHRYSLER) 22. März 2000 (2000-03-22)	1,18	C23C4/12 C23C4/04
A	* Ansprüche 1-3,6-8,10,11 *	4,5, 7-10, 13-15,19	
Y	---		
	WO 99 50478 A (CORRPRO COMPANIES) 7. Oktober 1999 (1999-10-07)	1,18	
	* Seite 2, Zeile 9 - Zeile 19 *		
	* Seite 3, Zeile 1 - Zeile 32 *		
A	* Seite 6, Zeile 17 - Zeile 32; Ansprüche 1,2,27,29 *	2,3,6,12	
A	---		
A	US 5 294 462 A (JOHN J. KAISER) 15. März 1994 (1994-03-15)	1,4-6,18	
	* Ansprüche 1,3,4 *		
A	---		
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 198608 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class M26, AN 1986-052988 XP002174873 & JP 61 007507 A (HITACHI CABLE LTD), 14. Januar 1986 (1986-01-14) * Zusammenfassung *	1,2	RECHERCHIERTE SACHGEBiete (Int.Cl.7)
A	---		C23C
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 197906 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class M13, AN 1979-11143B XP002174874 & JP 53 149832 A (HITACHI LTD), 27. Dezember 1978 (1978-12-27) * Zusammenfassung *	1,2	
A	---		
A	WO 98 42886 A (E.I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY) 1. Oktober 1998 (1998-10-01) * Ansprüche 1,8 *	14,15,18	
	---		
	---	-/-	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer	
DEN HAAG	15. August 2001	Elsen, D	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE			
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet	T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze		
Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie	E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist		
A : technologischer Hintergrund	D : in der Anmeldung angeführtes Dokument		
O : nichtschriftliche Offenbarung	L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument		
P : Zwischenliteratur	& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument		



Europäisches  
Patentamt

## EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung  
EP 01 10 5650

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betritt Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.7)
A	US 4 810 850 A (JAAKKO TENKULA) 7. März 1989 (1989-03-07) ----		
A	WO 98 37252 A (METALLISATION) 27. August 1998 (1998-08-27) -----		
			RECHERCHIERTE SACHGEBiete (Int.Cl.7)
<p>Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt</p>			
Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer	
DEN HAAG	15. August 2001	Elsen, D	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmelde datum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument ..... & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur			

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT  
ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 01 10 5650

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patendokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am  
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

15-08-2001

Im Recherchenbericht angeführtes Patendokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
EP 987339	A	22-03-2000	DE 19841619 A JP 2000096205 A	23-03-2000 04-04-2000	
WO 9950478	A	07-10-1999	AU 3118099 A	18-10-1999	
US 5294462	A	15-03-1994	KEINE		
JP 61007507	A	14-01-1986	KEINE		
JP 53149832	A	27-12-1978	KEINE		
WO 9842886	A	01-10-1998	US 6123999 A AU 6766398 A CN 1251141 T	26-09-2000 20-10-1998 19-04-2000	
US 4810850	A	07-03-1989	FI 830737 A CA 1255762 A DK 151584 A EP 0118307 A NO 840796 A	05-09-1984 13-06-1989 05-09-1984 12-09-1984 05-09-1984	
WO 9837252	A	27-08-1998	AU 6109798 A EP 1003923 A	09-09-1998 31-05-2000	